

08,09

Люминесценция ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} в двойных молибдатах

© Д. Софич¹, С.Г. Доржиева², О.Д. Чимитова², Б.Г. Базаров², Ю.Л. Тушинова²,
Ж.Г. Базарова², Р.Ю. Шендрик¹

¹ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
Иркутск, Россия

² Байкальский институт природопользования СО РАН,
Улан-Удэ, Россия

E-mail: sofich-dmitriy@live.com

Исследованы оптические спектры образцов двойных циркониевых молибдатов, активированных редкоземельными ионами Pr^{3+} и Nd^{3+} . Показано наличие в спектрах поглощения, возбуждения и люминесценции полос, относящихся к $4f-4f$ -переходам трехвалентных ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} . Выявлена сильная зависимость интенсивности люминесценции ионов Pr^{3+} от температуры.

Разработка экспериментальной установки, измерение спектров $4f-4f$ -переходов были выполнены в рамках госзадания по проекту IX.125.3 0350-2016-0024 (Д.О. Софич). Работы по синтезу и характеристике структуры образцов осуществлялись в рамках государственного задания по проекту № 0339-2016-0007 и РФФИ № 18-08-00799а (С.Г. Доржиева, О.Д. Чимитова, Б.Г. Базаров, Ю.Л. Тушинова, Ж.Г. Базарова). Спектроскопия центров металл-кислород осуществлялась при поддержке Российского научного фонда, грант № 17-72-10084 (Р.Ю. Шендрик и Д.О. Софич).

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47598.35F

1. Введение

Множество исследований показывают перспективность применения молибдатов допированных редкоземельными ионами в качестве люминофоров, сцинтилляторов и лазерных сред [1–3]. Внимание к данным материалам обусловлено широкими возможностями варьирования их физико-химических свойств, термической и химической стабильности, а в некоторых случаях, крайне низким концентрационным тушением, несмотря на значительную концентрацию примеси [4]. Исследование спектральных характеристик двойных молибдатов с различными редкоземельными ионами позволит изучить процессы переноса и преобразования энергии при взаимодействии кристаллической матрицы с примесью. Данная работа посвящена спектроскопическим исследованиям порошков молибдатов состава $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$. Одним из перспективных применений молибдатов допированных ионами Pr^{3+} является люминесцентная термометрия, основанная на явлении тушения люминесценции при повышении температуры [5]. $\text{Nd} : \text{YAG}$ является коммерческим лазерным материалом, но в тоже время множество исследований направлено на поиск альтернативных соединений с ионами Nd^{3+} , пригодных для лазерной генерации, в том числе среди молибдатов и вольфраматов [6,7].

2. Синтез и методы исследования

Образцы двойных молибдатов синтезировались по керамической технологии путем ступенчатого отжига смеси стехиометрических количеств Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , MoO_3 и ZrO_2 в течение 150 h до максимальной температуры

700°C [8]. Рентгенофазовый анализ синтезированных соединений проведен на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (CuK_α -излучение). Спектры люминесценции измерялись при помощи двойного монохроматора СДЛ-1 с решетками 600 штрихов на мм и фотомодуля Hamamatsu H10721-04 для области 400–800 nm. Для области 800–1100 nm использовались решетки 300 штрихов на мм и охлаждаемый фотоумножитель ФЭУ-83. Возбуждение производилось при помощи ксеноновой лампы высокого давления ДКсШ-150 через монохроматор МДР-2 с дифракционной решеткой 1200 штрихов на мм. В качестве подложки для нанесения образца выступал полированный беспримесный кристалл LiF, который закреплялся в держателе вакуумного криостата. Полученные данные были скорректированы с учетом спектральных характеристик прибора. Спектры поглощения получены при помощи спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR, оборудованного интегрирующей сферой.

3. Результаты и обсуждение

Спектры поглощения $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (рис. 1) состоят из набора узких интенсивных полос, относящихся к $4f-4f$ -переходам редкоземельных ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} , а также, широкой полосы поглощения в области 300 nm, обусловленной переходами с переносом заряда в MoO_4^{2-} группе.

Спектр люминесценции $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ (рис. 2) при 77 K состоит из интенсивных тонких полос, соответствующих излучательным переходам трехвалентного иона празеодима с уровня 3P_0 на уровни 3H_5 (544 nm), 3H_6 (612 nm), 3F_2 (642 nm) и 3F_4 (727 nm). Каждая полоса

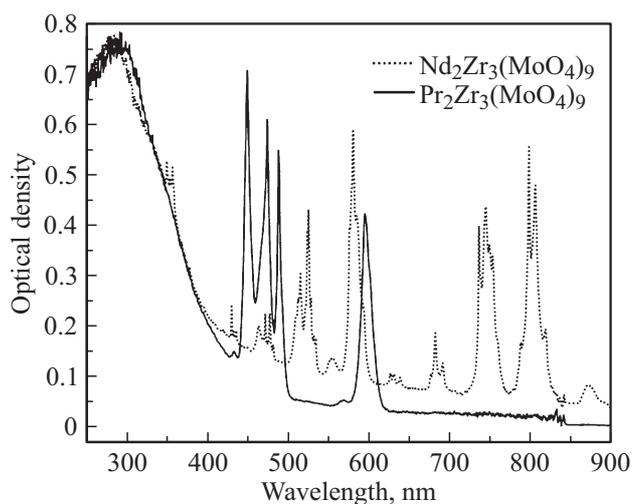


Рис. 1. Спектры поглощения $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ и $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$.

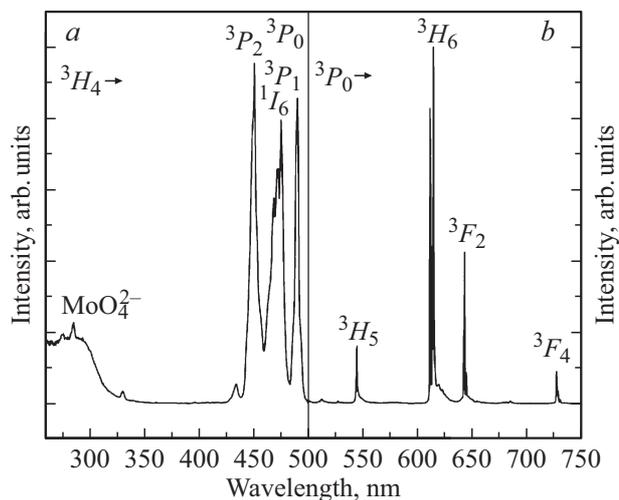


Рис. 2. Спектры возбуждения (a) и люминесценции (b) $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при длинах волн возбуждения 490 nm ($^3\text{H}_4\text{-}^3\text{P}_0$) и регистрации 612 nm ($^3\text{P}_0\text{-}^3\text{H}_6$) соответственно.

состоит из интенсивной бесфонной линии и широкого фонного крыла, имеющего смещение относительно бесфонной линии на 150 cm^{-1} . В спектре возбуждения наблюдаются полосы $4f\text{-}4f$ -переходов празеодима с основного состояния $^3\text{H}_4$ на вышележащие уровни: $^3\text{P}_0$ (490 nm), $^3\text{P}_1$ (473 nm) и $^3\text{P}_2$ (450 nm). Также, присутствует широкая полоса возбуждения, относящаяся к переходам внутри комплекса MoO_4^{2-} (300 nm) с последующим возбуждением редкоземельного иона. На рис. 3 показано сравнение спектров люминесценции $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре жидкого азота и при комнатной температуре. При охлаждении образца интегральная интенсивность свечения основных полос $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ возрастает более чем в десять раз. Также, при охлаждении образца интегральная интен-

сивность свечения сильно запрещенных переходов с верхнего возбужденного уровня $^3\text{P}_1$ иона Pr^{3+} падает в 1.4 раза. На рис. 4 показана температурная зависимость интенсивностей основных полос люминесценции $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при возбуждении в полосу $^3\text{H}_4\text{-}^3\text{P}_1$ (473 nm). Наблюдается резкое снижение интенсивности свечения $4f\text{-}4f$ -переходов Pr^{3+} при увеличении температуры в диапазоне 110–230 K. Анализ полученных данных показал, что процесс тушения люминесценции в $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ имеет сложный характер, включающий в себя несколько перекрывающихся процессов, связанных с концентрационными и температурными эффектами.

Спектры свечения и возбуждения $\text{Nd}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ при температуре жидкого азота показаны на рис. 5. Спектр свечения состоит из интенсивных узких полос, соответствующих излучательным переходам трехвалентного иона неодима с уровня $^4\text{F}_{3/2}$ на уровни $^4\text{I}_{9/2}$ (880 nm) и $^4\text{I}_{11/2}$ (1060 nm). В спектре возбуждения присутствует набор перекрывающихся полос $4f\text{-}4f$ -переходов Nd^{3+}

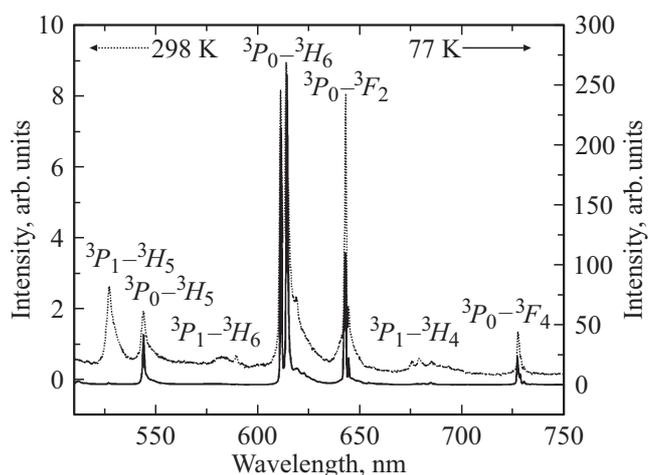


Рис. 3. Спектры люминесценции $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ с возбуждением 490 nm ($^3\text{H}_4\text{-}^3\text{P}_0$) при различных температурах.

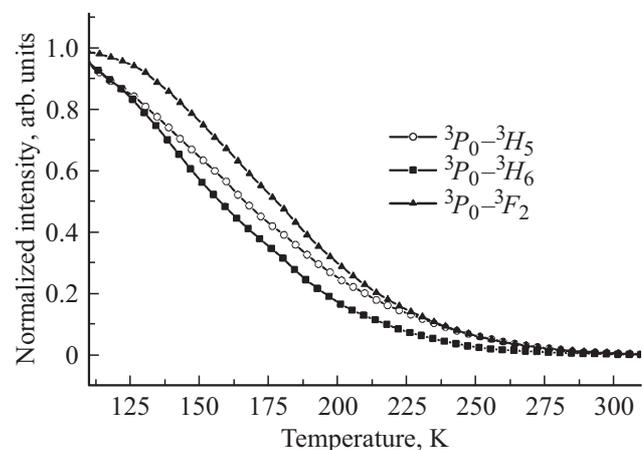


Рис. 4. Нормированные температурные зависимости интенсивности люминесценции различных полос $\text{Pr}_2\text{Zr}_3(\text{MoO}_4)_9$ от температуры при возбуждении 473 nm ($^3\text{H}_4\text{-}^3\text{P}_1$).

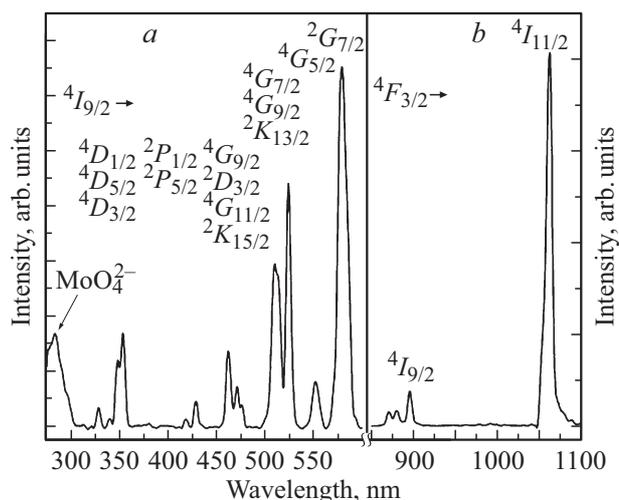


Рис. 5. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (b) $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ при длинах волн возбуждения 580 нм ($^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2}$) и регистрации 1060 нм ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) соответственно.

с основного состояния $^4I_{9/2}$ на вышележащие группы уровней 4G , 2G , 4P , 2P , 4F , 4S и 2H с различными значениями полного углового момента электрона. Полоса возбуждения с переносом заряда имеет низкую интенсивность, а ее положение не отличается от полосы в спектре $Pr_2Zr_3(MoO_4)_9$. Интенсивность и форма полос в диапазоне температур 77–300 К меняется слабо.

В работе [9] было показано, что в соединениях $Tb_2Zr_3(MoO_4)_9$, $Eu_2Zr_3(MoO_4)_9$ реализован эффективный механизм передачи возбуждения с комплексов MoO_4^{2-} на редкоземельные ионы с последующей интенсивной $4f-4f$ -люминесценцией. В соединениях, изученных в данной работе, эффективность возбуждения в полосе с переносом заряда существенно слабее прямого $4f-4f$ -возбуждения редкоземельного иона. Также, стоит отметить сильную температурную зависимость люминесценции $Pr_2Zr_3(MoO_4)_9$ от температуры, чего не наблюдалось для других изученных нами редкоземельных ионов в матрицах двойных молибдатов.

4. Заключение

В работе изучены спектральные характеристики редкоземельных ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} в матрицах двойных циркониевых молибдатов. Люминесценция $Pr_2Zr_3(MoO_4)_9$ регистрируется в области 500–750 нм и связана с излучательными переходами внутри $4f$ -оболочек редкоземельных ионов Pr^{3+} . Свечение $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ также связано с типичными для Nd^{3+} $4f-4f$ -переходами в ближней инфракрасной области (850–1100 нм). Полосы в спектрах возбуждения и поглощения имеют одинаковую природу и относятся к возбуждению комплексов MoO_4^{2-} (300 нм) и $4f$ -оболочки редкоземельных ионов. Показано наличие в данных со-

единениях механизма передачи возбуждения с матрицы на редкоземельный ион при возбуждении в полосу с переносом заряда. Сильная температурная зависимость свечения $Pr_2Zr_3(MoO_4)_9$ имеет сложный характер, и для определения причин тушения люминесценции необходимы дополнительные исследования.

Список литературы

- [1] C. de Mello Donegá, M.J.D. Crombag, A. Meijerink, G. Blasse. *J. Lumin.* **60**, 74 (1994).
- [2] M. Guzik, M. Boeza, E. Tomaszewicz, Y. Guyot. E. Zych, G. Boulon. *Opt. Mater.* **41**, 21 (2015).
- [3] V. Mahalingam, J. Tjorunmalai, R. Krishnan, R. Chandramohan. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **26**, 842 (2015).
- [4] H. Yamamoto, S. Seki, T. Ishiba. *J. Solid State Chem.* **94**, 396 (1991).
- [5] Y. Gao, F. Huang, H. Lin, J. Xu, Y. Wang. *Sensors and Actuators B* **243**, 137 (2017).
- [6] A. Brenier, G. Jia, C. Tu. *J. Phys.: Condens. Matter.* **16**, 9103 (2004).
- [7] Т.Т. Басиев, М.Е. Дорошенко, Л.И. Ивлева, В.В. Осико, М.Б. Космына, В.К. Комарь, Я. Шульц, Х. Единкова. *Квантовая электроника*. **36**, 720 (2006).
- [8] С.Г. Доржиева, Ю.Л. Тушинова, Б.Г. Базарова, А.И. Непомнящих, Р.Ю. Шендрик, Ж.Г. Базарова. *Изв. РАН. Сер. физ.* **79**, 300 (2015).
- [9] D. Sofich, Yu.L. Tushinova, R. Shendrik, B.G. Bazarov, S.G. Dorchieva, O.D. Chimitova, J.G. Bazarova. *Opt. Mater.* **81**, 71 (2018).

Редактор Д.В. Жуманов